

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-271628

(43)公開日 平成6年(1994)9月27日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	弁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 F 232/08	MNV	7242-4 J		
4/642	MFG	9053-4 J		
4/76	MFH	7242-4 J		
210/00	MJR	9053-4 J		

審査請求 未請求 発明の数 7 OL (全 16 頁)

(21)出願番号 特願平6-16541

(22)出願日 平成6年(1994)2月10日

(31)優先権主張番号 P 4 3 0 4 3 0 7 : 0

(32)優先日 1993年2月12日

(33)優先権主張国 ドイツ(DE)

(71)出願人 590000145

ヘキスト・アクチエンゲゼルシャフト
ドイツ連邦共和国、65926 フランクフル
ト・アム・マイン(番地なし)

(72)発明者 ミヒャエル・アウルパッハ

ドイツ連邦共和国デー-65719 ホフハイ
ム/タウヌス, ラインガウシュトラッセ
61

(72)発明者 ミヒャエル・ヨアヒム・ブレクナー

ドイツ連邦共和国デー-60529 フランク
フルト・アム・マイン, ガイゼンハイマ
ー・シュトラッセ 90

(74)代理人 弁理士 湯浅 恭三 (外5名)

最終頁に続く

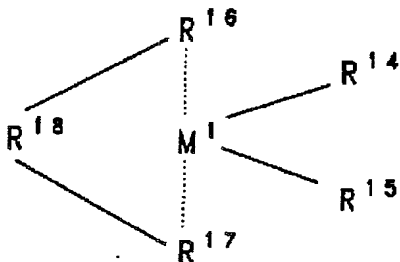
(54)【発明の名称】 シクロオレフィンコポリマーの製造法

(57)【要約】

【目的】 本発明はシクロオレフィンコポリマーの製造法を提供する。

【構成】 式

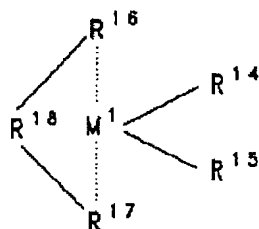
【化1】



(式中、 R^{16} はシクロペンタジエニルであり、 R^{17} はインデニルである) で示される非対称メタロセン化合物と助触媒とを含んだ触媒系の存在下で、多環式オレフィン、エチレン、ならびに必要に応じて非環式オレフィンおよび/または単環式オレフィンを重合させることによって、高い引張強さを有する透明なシクロオレフィンコポリマーが得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式X I



【化1】

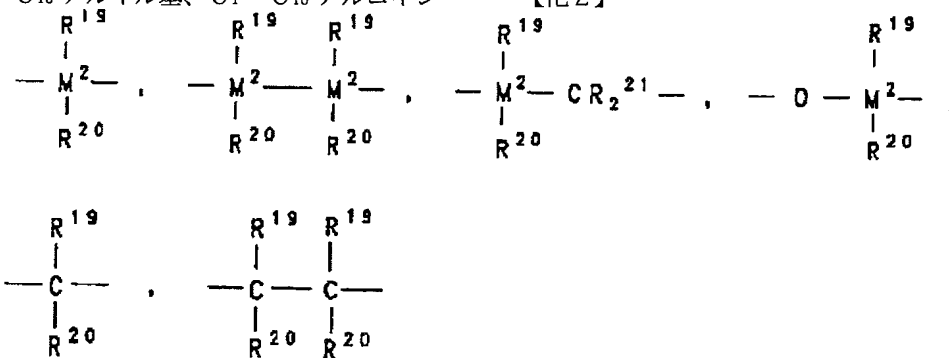
(X I)

(式中、

M¹はチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、またはタンタルであり、R¹⁴とR¹⁵は同一または異なっていて、水素原子、ハロゲン原子、C₁～C₁₀アルキル基、C₁～C₁₀アルコキシ

10 基、C₆～C₁₀アリール基、C₆～C₁₀アリールオキシ
基、C₂～C₁₀アルケニル基、C₇～C₄₀アリールアルキ
ル基、またはC₈～C₄₀アリールアルケニル基であり、
R¹⁸は

【化2】



=BR¹⁹、=AlR¹⁹、-Ge-、-Sn-、-O-、
-S-、=SO、=SO₂、=NR¹⁹、=CO、=PR¹⁹、
または=P(O)R¹⁹であって、このときR¹⁹、R²⁰、
およびR²¹は同一または異なっていて、水素原子、
ハロゲン原子、C₁～C₁₀アルキル基、C₁～C₁₀フルオ
ロアルキル基、C₆～C₁₀フルオロアリール基、C₆～C₁₀
アリール基、C₁～C₁₀アルコキシ基、C₂～C₁₀アル
ケニル基、C₇～C₄₀アリールアルキル基、C₈～C₄₀ア
リールアルケニル基、またはC₇～C₄₀アルキルアリー
ル基であるか、あるいはR¹⁹とR²⁰またはR¹⁹とR²¹が
それぞれの場合においてそれらを連結している原子と一

緒になって環を形成しており、

M²はケイ素、ゲルマニウム、または錫であり、

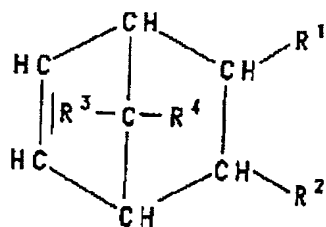
R¹⁶はシクロペンタジエニル基であり、そしてR¹⁷はイン
デニル基である)で示される少なくとも1種のメタロ
センと少なくとも1種の助触媒とを含んだ触媒の存在下
において、20～150℃の温度および0.01～64
バールの圧力にて、

モノマーの全重量を基準として0.1～99.9重量%
の式I、II、III、IV、V、またはVI

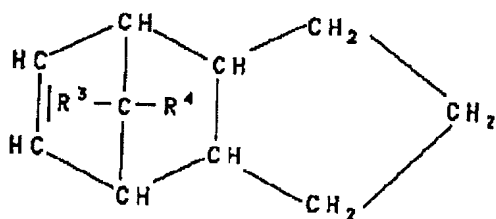
【化3】

3

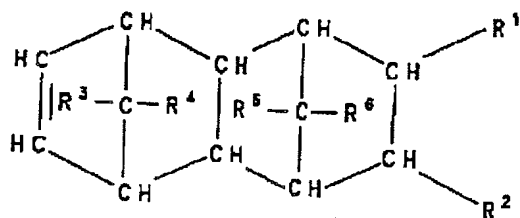
4



(I).



(II).



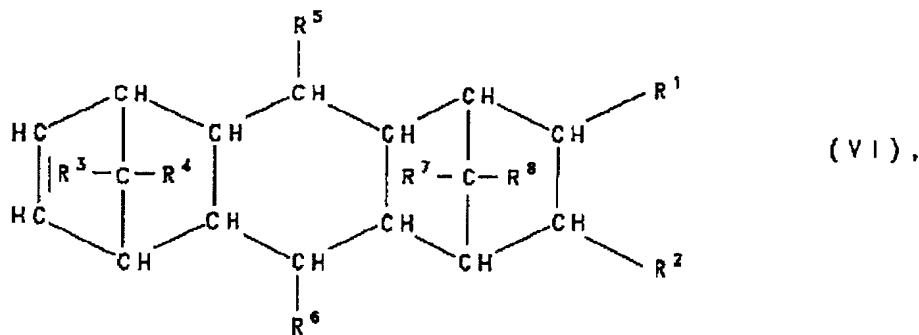
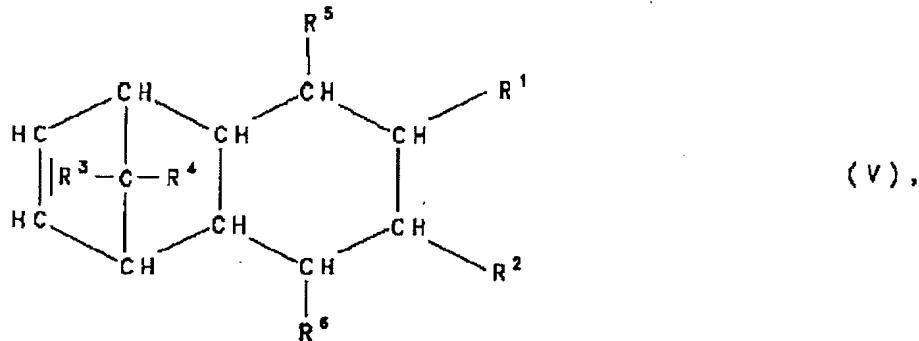
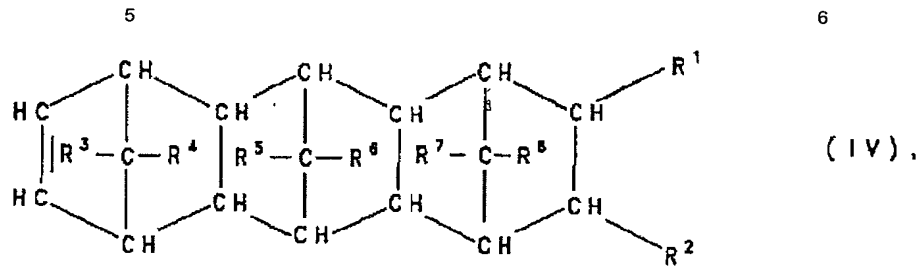
(III).

【化4】

30

40

50



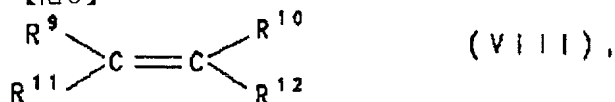
(式中、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , および R^8 は同一または異なっていて、水素原子もしくは炭化水素基であり、このときそれぞれの式における同じ表示の基は異なった意味を有してもよい) で示される少なくとも1種の多環式オレフィン; モノマーの全重量を基準として0~99.9重量%の式VII

【化5】



(式中、 n は2~10である) で示されるシクロオレフィン; モノマーの全重量を基準として0.1~99.9重量%のエチレン; およびモノマーの全重量を基準として0~99.9重量%の式VIII

【化6】



(式中、 R^9 , R^{10} , R^{11} , および R^{12} は同一または異なっていて、水素原子もしくは炭化水素基である) で示

される少なくとも1種の非環式1-オレフィン; を重合させることによってシクロオレフィンコポリマーを製造する方法。

【請求項2】 重合が、液体シクロオレフィン中またはシクロオレフィン溶液中で行われる、請求項1記載の製造法。

【請求項3】 使用される前記式XIのメタロセンが、二塩化イソプロピレンー(1-インデニル)シクロペンタジエニルジルコニウム、二塩化イソプロピレンー(1-インデニル)-2-メチルシクロペンタジエニルジルコニウム、二塩化エチレンー(1-インデニル)シクロペンタジエニルジルコニウム、二塩化メチルフェニルメチレンー(1-インデニル)シクロペンタジエニルジルコニウム、二塩化ジフェニルメチレンー(1-インデニル)シクロペンタジエニルジルコニウム、二塩化ジメチルシリルー(1-インデニル)シクロペンタジエニルジルコニウム、二塩化メチルフェニルシリルー(1-インデニル)シクロペンタジエニルジルコニウム、二塩化ジフェニルシリルー(1-インデニル)シクロペンタジエニルジルコニウム、二塩化イソプロピレンー(1-インデニル)-2-メチルシクロペンタ

30

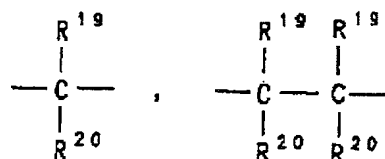
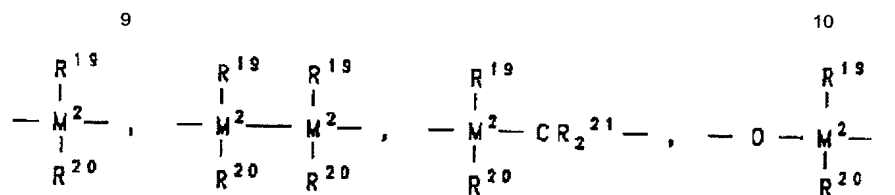
40

50

【0003】シクロオレフィンコポリマーは高いシクロオレフィン含量にて製造することができ、高いガラス転移温度を有する。これに関連して高い熱的形狀安定性も備えており、このためこれらのポリマーは熱可塑性成形コンパウンドとして使用するのに適している。

(X1)

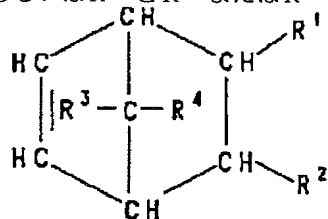
【化8】



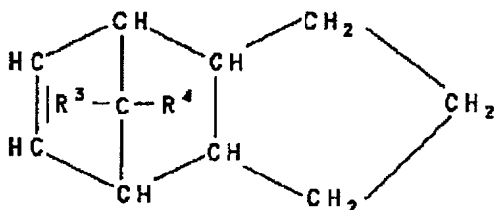
$=\text{BR}^{19}$ 、 $=\text{AlR}^{19}$ 、 $-\text{Ge}-$ 、 $-\text{Sn}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $=\text{SO}$ 、 $=\text{SO}_2$ 、 $=\text{NR}^{19}$ 、 $=\text{CO}$ 、 $=\text{PR}^{19}$ 、または $=\text{P}(\text{O})\text{R}^{19}$ であって、このとき R^{19} 、 R^{20} 、および R^{21} は同一または異なっていて、水素原子、ハロゲン原子、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルキル基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ フルオロアルキル基、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ フルオロアリール基、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ アリール基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルコキシ基、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{10}$ アルケニル基、 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{40}$ アリールアルキル基、 $\text{C}_8 \sim \text{C}_{40}$ アリールアルケニル基、または $\text{C}_7 \sim \text{C}_{40}$ アルキルアリール基であるか、あるいは R^{19} と R^{20} または R^{19} と R^{21} が

それぞれの場合においてそれらを連結している原子と一緒になって環を形成しており、 M^2 はケイ素、ゲルマニウム、または錫であり、 R^{16} はシクロペンタジエニル基であり、そして R^{17} はインデニル基である)で示される少なくとも1種のメタロセンと少なくとも1種の助触媒とを含んだ触媒の存在下において、 $-78 \sim 150^\circ\text{C}$ の温度および $0.01 \sim 64$ バールの圧力にて、モノマーの全重量を基準として $0.1 \sim 99.9$ 重量%の式I、II, III, IV, V, またはVI

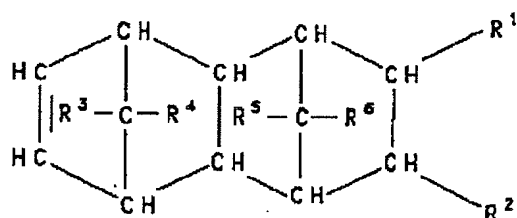
【化9】



(I),

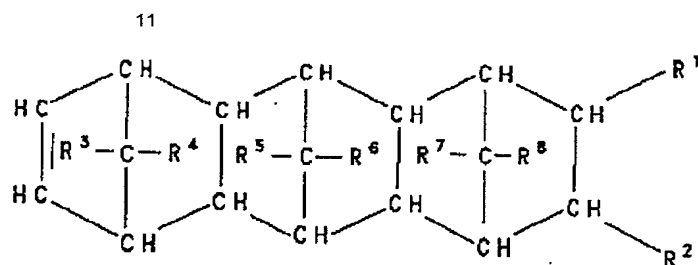


(II),



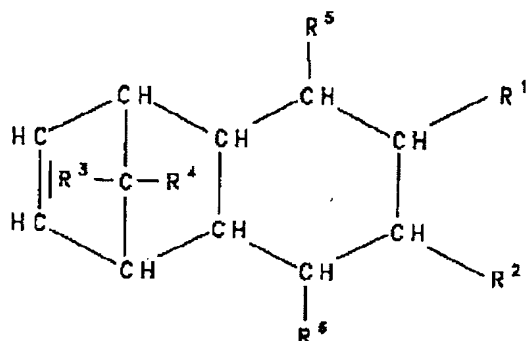
(III),

【化10】

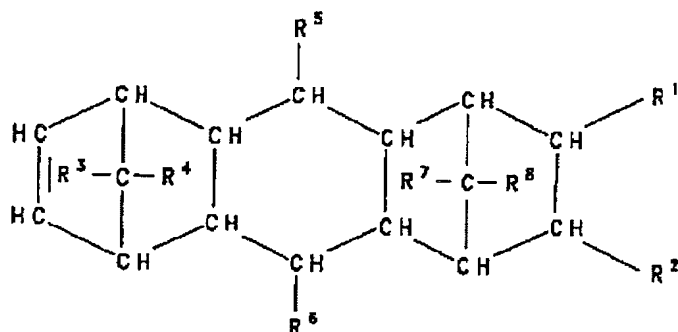


12

(IV),



(V),

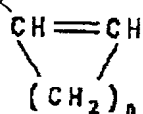


(VI),

(式中、 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$, および R^8 は同一または異なっていて、水素原子もしくは炭化水素基であり、このときそれぞれの式における同じ表示の基は異なった意味を有してもよい) で示される少なく

とも1種の多環式オレフィン;モノマーの全重量を基準として0~99.9重量%の式VII

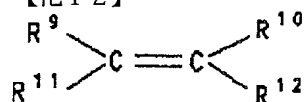
【化11】



(VII),

(式中、 n は2~10である) で示されるシクロオレフィン;モノマーの全重量を基準として0.1~99.9重量%のエチレン;およびモノマーの全重量を基準として0~99.9重量%の式VIII

【化12】



(VIII),

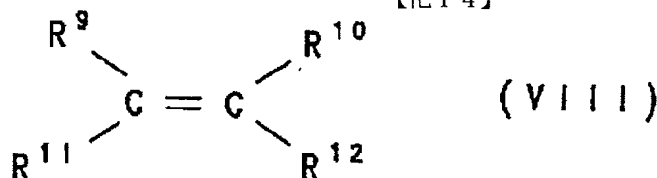
(式中、 R^9, R^{10}, R^{11} , および R^{12} は同一または異なっていて、水素原子もしくは炭化水素基である) で示される少なくとも1種の非環式1-オレフィン;を重合させることによってシクロオレフィンコポリマーを製造する方法を提供する。

【0009】本発明の方法においては、式I, II, III, IV, V, またはVIで示される少なくとも1種の多環式オレフィン〔好ましくは式IまたはIIIのシクロオレフィンであって、このとき $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$, および R^8 は同一または異なっていて、水素原子もしくは炭化水素基(好ましくは、 $C_6 \sim C_{10}$ アリール基もしくは $C_1 \sim C_8$ アルキル基であって、このときそれぞれの式における同じ表示の基は異なった意味を有してもよい)〕が重合される。

【0010】必要に応じて、式VII

【化13】

13



10

〔式中、 R^9 , R^{10} , R^{11} , および R^{12} は同一または異なっていて、水素原子もしくは炭化水素基（好ましくは $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ アリール基および $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルキル基である）で示される非環式1-オレフィンも使用される。好ましいのはプロピレンである。〕

【0011】多環式オレフィン（好ましくは式IおよびIIIの多環式オレフィン）とエチレンとのコポリマーが特に好ましい。

【0012】特に好ましい多環式オレフィンはノルボルネンとテトラシクロドデセンであり、これらは $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキルで置換されていてもよい。これらの多環式オレフィンはエチレンと共重合させるのが好ましく、特に重要なのはエチレン/ノルボルネンコポリマーである。

【0013】モノマーの全重量を基準として、式I, III, IV, V, またはVIの多環式オレフィンは0.1～99.9重量%の量にて使用され、また式VIIの単環式オレフィンは0～99.9重量%の量にて使用される。

【0014】使用されるエチレンと非環式オレフィンの濃度は、ある与えられた圧力と温度における反応媒体に対する溶解度によって求められる。

【0015】多環式オレフィン、単環式オレフィン、および非環式オレフィンは、それぞれのタイプの2つ以上のオレフィンの混合物も含むものとする。このことは、本発明の方法によって、多環式のホモポリマーやビコポリマー (b ic o p o l y m e r) の他に、ターコポリマー (t e r c o p o l y m e r) やマルチコポリマー (m u l t i c o p o l y m e r) も製造できる、ということの意味している。式VIIのシクロオレフィンとエチレンとの（必要に応じて式VIIIの非環式オレフィンとの）コポリマーも、本発明の方法によって有利に製造することができる。

【0016】式VIIのシクロオレフィンの中で好ましいのはシクロペンテンであり、置換されていてもよい。

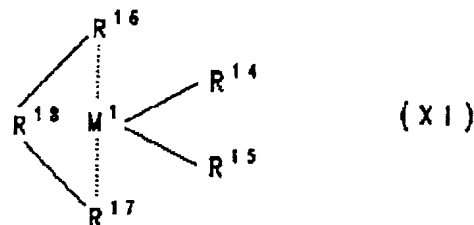
【0017】本発明の方法において使用される触媒は、少なくとも1種の助触媒と式XI

【化15】

14

（式中、 n は2～10の数である）で示される単環式オレフィンも使用される。他のコモノマーはエチレンである。必要に応じて、式VIII

【化14】



で示される少なくとも1種のメタロセン（遷移金属成分）を含む。

【0018】式XIにおいて、 M^1 はチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、およびタンタルを含む群から選ばれる金属であり、好ましいのはジルコニウムとハフニウムである。ジルコニウムを使用するのが特に好ましい。

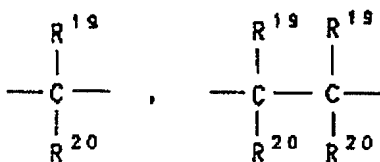
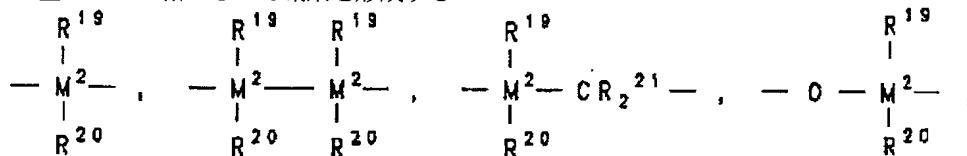
【0019】 R^{14} と R^{15} は同一または異なっていて、水素原子、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルキル基（好ましくは $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ アルキル基）、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルコキシ基（好ましくは $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ アルコキシ基）、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ アリール基（好ましくは $\text{C}_6 \sim \text{C}_8$ アリール基）、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ アリールオキシ基（好ましくは $\text{C}_6 \sim \text{C}_8$ アリールオキシ基）、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{10}$ アルケニル基（好ましくは $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ アルケニル基）、 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{40}$ アリールアルキル基（好ましくは $\text{C}_7 \sim \text{C}_{10}$ アリールアルキル基）、 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{40}$ アルキルアリール基（好ましくは $\text{C}_7 \sim \text{C}_{12}$ アルキルアリール基）、 $\text{C}_8 \sim \text{C}_{40}$ アリールアルケニル基（好ましくは $\text{C}_8 \sim \text{C}_{12}$ アリールアルケニル基）、またはハロゲン原子（好ましくは塩素原子）である。

【0020】 R^{16} はシクロペンタジエニル基であり、 R^{17} はインデニル基であり、このとき必要に応じて、基 R^{16} と R^{17} の一方または両方が、同一または異なった1つ以上の基 R^{22} を有し、このとき R^{22} は $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルキル基（好ましくは $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル基）、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルコキシ基（好ましくは $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ アルコキシ基）、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ アリール基（好ましくは $\text{C}_6 \sim \text{C}_8$ アリール基）、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ アリールオキシ基（好ましくは $\text{C}_6 \sim \text{C}_8$ アリールオキシ基）、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{10}$ アルケニル基（好ましくは $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ アルケニル基）、 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{40}$ アリールアルキル基（好ましくは $\text{C}_7 \sim \text{C}_{10}$ アリールアルキル基）、 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{40}$ アルキルアリール基（好ましくは $\text{C}_7 \sim \text{C}_{12}$ アルキルアリール基）、または $\text{C}_8 \sim \text{C}_{40}$ アリールアルケニル

50

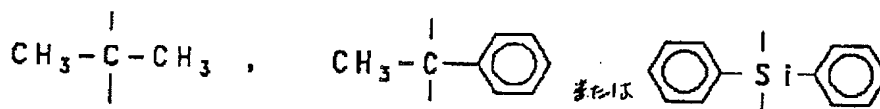
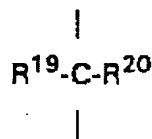
基（好ましくはC₈～C₁₂アリーラルケニル基）であるか、あるいはインデニル基R¹⁷の少なくとも2つの隣接基R²²が一緒になって環系を形成する。

【0021】置換インデニル基R¹⁷の場合、2, 4, 5, 6, および7位が置換されているのが好ましい。インデニル基R¹⁷の基R²²が一緒になって環系を形成する

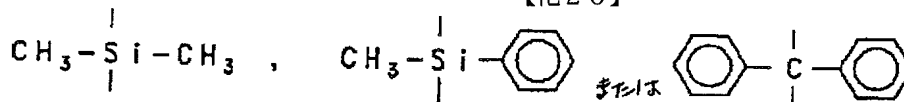


=BR¹⁹、=AlR¹⁹、-Ge-、-Sn-、-O-、-S-、=SO、=SO₂、=NR¹⁹、=CO、=PR¹⁹、または=P(O)R¹⁹であって、このときR¹⁹、R²⁰、およびR²¹は同一または異なっていて、水素原子、ハロゲン原子、C₁～C₁₀アルキル基、C₁～C₁₀フルオロアルキル基、C₆～C₁₀アリール基、C₁～C₁₀アルコキシ基、C₂～C₁₀アルケニル基、C₇～C₄₀アリーラルキル基、C₈～C₄₀アリーラルケニル基、またはC₇～C₄₀アルキルアリール基であるか、あるいはR¹⁹とR²⁰またはR¹⁹とR²¹がそれぞれの場合においてそれらを連結している原子と一緒に環を形成している。

【0023】好ましいR¹⁸は
【化17】



あるいは



である。

【0024】M²はケイ素、ゲルマニウム、または錫であって、好ましいのはケイ素またはゲルマニウムであり、特に好ましいのはケイ素である。

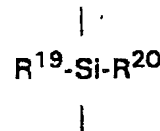
【0025】使用するのが好ましいメタロセンは、二塩

場合、この環系は単環式でも多環式でもよく、さらにまた置換基を有してもよい。

【0022】R¹⁸は基R¹⁶とR¹⁷を連結している単数員または複数員のブリッジであり、好ましくは

【化16】

または
【化18】

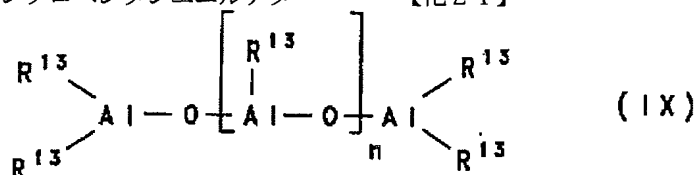


であり、特に好ましいのは
【化19】

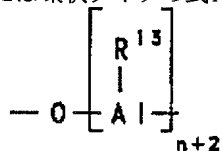
【化20】

化イソプロピレンー（1-インデニル）シクロペンタジエニルジルコニウム、二塩化イソプロピレンー（1-インデニル）-2-メチルシクロペンタジエニルジルコニウム、二塩化エチレンー（1-インデニル）シクロペンタジエニルジルコニウム、二塩化メチルフェニルメチレ

ン（1-インデニル）シクロペンタジエニルジルコニウム、二塩化ジフェニルメチレン（1-インデニル）シクロペンタジエニルジルコニウム、二塩化ジフェニルメチレン〔1-（5-イソプロピル）インデニル〕シクロペンタジエニルジルコニウム、二塩化ジメチルシリル（1-インデニル）シクロペンタジエニルジルコニウム、二塩化メチルフェニルシリル（1-インデニル）シクロペンタジエニルジルコニウム、二塩化ジフェニルシリル（1-インデニル）シクロペンタジエニルジルコニウム、二塩化イソプロピレン（1-インデニル）シクロペンタジエニルチタン、二塩化イソプロピレン（1-インデニル）-2-メチルシクロペンタジエニルチタン、二塩化メチルフェニルメチレン（1-インデニル）シクロペンタジエニルチタン、二塩化ジフェニルメチレン（1-インデニル）シクロペンタジエニルチタン、二塩化ジメチルシリル（1-インデニル）シクロペンタジエニルチタン、二塩化メチルフェニルシリル（1-インデニル）シクロペンタジエニルチタ



のアルミノキサンおよび／または環状タイプの式X



のアルミノキサンであり、このとき式IXとXにおいてR¹³は同一または異なっていて、C₁～C₆アルキル基、フェニル基、またはベンジル基であり、nは2～50の整数である。好ましいC₁～C₆アルキル基はメチル、エチル、イソブチル、ブチル、またはネオペンチルであり、特に好ましいのはメチルである。nは0～50の整数であり、特に好ましいのは5～40である。

【0027】アルミノキサンは、公知の方法にしたがって種々の方法で製造することができる。例えばある1つの方法では、不活性溶媒（例えばトルエン）中でアルミニウム炭化水素化合物および／またはヒドリドアルミニウム（hydridoaluminum）炭化水素化合物と水とを反応させる（このとき水は、気体状、固体状、液体状、あるいは例えば結晶水として結合した形でもよい）。異なるアルキル基R¹³を有するアルミノキサンを製造するためには、所望する組成にしたがって2種の異なったトリアルキルアルミニウム（AlR₃+AlR'₃）を水と反応させる〔S. Pasynkiewicz, Polyhedron 9 (1990) 429, EP-A 302, 424〕。

ン、二塩化ジフェニルシリル（1-インデニル）シクロペンタジエニルチタン、二塩化ジメチルシリル

（4, 5-ベンゾ-1-インデニル）シクロペンタジエニルジルコニウム、二塩化ジフェニルメチレン（4, 5-ベンゾ-1-インデニル）シクロペンタジエニルジルコニウム、二塩化ジメチル（4, 5-ベンゾ-1-インデニル）（メチル-1-シクロペンタジエニル）ジルコニウム、二塩化イソプロピレン（4, 5-ベンゾ-1-インデニル）シクロペンタジエニルジルコニウム、またはこれらメタロセンの少なくとも2種の混合物である。特に好ましいのは二塩化イソプロピレン（1-インデニル）シクロペンタジエニルジルコニウムである。

【0026】好ましい助触媒はアルミノキサン、特に線状タイプの式IX

【化21】

【化22】

(X)

【0028】アルミノキサンの正確な立体構造は明らかでない。

【0029】製造法に関係なく、アルミノキサン溶液はいずれも、種々の含量の未反応アルミニウム化合物（出発化合物）を含み、これが遊離形態または付加物の形で存在している。

【0030】アルミノキサンを支持体に施し、それを担持された形で懸濁液として使用することもできる。アルミノキサンを支持体（例えばシリカゲル）に施すための種々の方法が知られている（EP 92107331, 8）。

【0031】メタロセンを重合反応に使用する前に、メタロセンを助触媒（特にアルミノキサン）で予備活性化することができる。これによって重合活性は大幅に増大する。

【0032】遷移金属化合物の予備活性化は溶液で行われる。このときアルミノキサンの不活性炭化水素溶液中にメタロセンを溶解するのが好ましい。適切な不活性炭化水素は脂肪族もしくは芳香族の炭化水素である。トルエンを使用するのが好ましい。

【0033】溶液中のアルミノキサン濃度は、全溶液の重量を基準として約1重量%～飽和限界の範囲であり、好ましくは5～30重量%である。メタロセンは同じ濃度で使用することもできるが、アルミノキサン1モル当たり 10^{-4} ～1モルの量で使用するのが好ましい。予備活性化時間は5分～60時間であり、好ましくは5～60分である。予備活性化は $-78\sim 100^{\circ}\text{C}$ （好ましくは $0\sim 70^{\circ}\text{C}$ ）の温度で行われる。

【0034】これらは予備重合させることもできるし、あるいは支持体に施すこともできる。予備重合に対しては、重合に使用されるオレフィンを使用するのが好ましい。

【0035】適切な支持体としては、例えばシリカゲル、酸化アルミニウム、固体アルミノキサン、または他の無機支持体材料がある。他の適切な支持体材料としてはポリオレフィンの微粉末がある。

【0036】本発明の方法のさらなる実施態様は、アルミノキサンの代わりに、あるいはアルミノキサンに加えて、式 $\text{R}_x\text{NH}_4-x\text{BR}'_4$ もしくは式 $\text{R}_3\text{PHBR}'_4$ で示される塩様化合物（salt-like compound）を助触媒として使用することを含む。前記式中、 $x=1, 2$, または3であり、Rは同一または異なっていてアルキル基またはアリール基であり、そしてR'はフッ素化もしくは部分フッ素化されていてもよいアリール基である。この場合においては、触媒は、特定の化合物の1種とメタロセンとの反応生成物を含む（E P-A 277 004）。

【0037】反応混合物に溶媒が加えられる場合、溶媒は従来の不活性溶媒であり、例えば脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、石油留分、水素化ディーゼル油留分、またはトルエン等がある。

【0038】メタロセンは、ラセミ化合物の形で使用するのが好ましい。メタロセン化合物は、遷移金属を基準として、反応器容積 1 dm^3 当たり遷移金属 $10^{-3}\sim 10^{-8}$ モル（好ましくは $10^{-4}\sim 10^{-7}$ モル）の濃度にて使用される。アルミノキサンは、アルミニウムの含量を基準として、反応器容積 1 dm^3 当たり $10^{-4}\sim 10^{-1}$ モル（好ましくは $10^{-4}\sim 2\times 10^{-2}$ モル）の濃度にて使用される。しかしながら、原理的にはより高い濃度も使用可能である。

【0039】コポリマーの製造に際しては、使用する多環式オレフィンと開鎖オレフィンとのモル比を広い範囲にわたって変えることができる。シクロオレフィン対開鎖オレフィンが3:1～100:1のモル比を使用するのが好ましい。重合温度、触媒成分の濃度、モル比、およびガス状開鎖オレフィンの圧力を選択することにより、モノマーの導入量をほとんどいかなる所望値に対しても調節することができる。環式成分は20～80モル%導入するのが好ましく、40～60モル%導入するのが特に好ましい。

【0040】重合は多段階工程で行うこともでき、これによりブロックコポリマーを形成させることもできる（P 42 05 416. 8）。

【0041】さらに、形成されるポリマーの平均分子量は、水素の計量、触媒濃度の選択、あるいは温度の変化等、公知の方法にて調節することができる。

【0042】本発明のコポリマーの多分散性（ M_w/M_n ）はかなり狭く、1.9～3.5の値である。したがって、こうした特性分布によりこれらのポリマーは射出成形に特に適したものとなる。

【0043】本発明の方法は、部分結晶質のエチレンポリマーを含有しない非晶質シクロオレフィンコポリマーを製造するのに使用することができる。このコポリマーは透明かつ硬質であり、熱可塑的に加工することができる。引張強さ（DIN 53457による）は50～100MPaの範囲であり、好ましくは55～70MPaの範囲である。押出においても射出成形においても、 300°C の温度において分解反応や粘度低下（viscosity degradation）は認められない。

【0044】本発明にしたがって製造される材料は、押出品（例えばフィルム、ホース、パイプ、ロッド、およびファイバー）の製造に、さらにまた所望の形状とサイズを有する射出成形品の製造に特に適している。本発明の材料の重要な特性はその透明性にある。このことは、これらの材料から造られた押出品や射出成形品の光学的用途が極めて重要なものとなる。アッペ屈折計と後記実施例に記載の反応生成物の混合光（mixed light）を使用して測定した屈折率は1.520～1.555の範囲である。本発明の生成物は、屈折率がクラウンガラスのそれ（ $n=1.51$ ）に極めて近いので、種々の用途（例えばレンズ、プリズム、基板、光学データ記憶用フィルム、ビデオディスク用フィルム、およびコンパクトディスク用フィルム等）におけるガラスの代替品として、太陽電池のための被覆・収束用シートとして、パワー・オプティクス（power optics）のための被覆・分散用ディスクとして、そしてファイバーもしくはフィルムの形の光導波管として使用することができる。

【0045】耐衝撃性を改良した形においては、本発明の材料は、種々の産業分野での構造材料として使用することができる（P 42 13 219. 3）。

【0046】本発明のポリマーはさらに、ポリマーアロイの製造に対しても使用することができる。ポリマーアロイは、熔融液の形で溶液の形で製造することができる。ポリマーアロイは、それぞれの場合において特定の用途向けの、成分の好ましい特性組み合わせを有している。以下に記載のポリマーは、本発明のポリマーと組み合わせるポリマーアロイの製造に使用することができる：ポリエチレン、ポリプロピレン、（エチレン/プロピレン）コポリマー、ポリブチレン、ポリ（4-メチル

ー1ーペンテン)、ポリイソブレン、ポリイソブチレン、天然ゴム、ポリ(メチルメタクリレート)、他のポリメタクリレート、ポリアクリレート、(アクリレート/メタクリレート)コポリマー、ポリスチレン、(スチレン/アクリロニトリル)コポリマー、ビスフェノールAポリカーボネート、他のポリカーボネート、芳香族ポリエステルカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、非晶質ポリアクリレート、ナイロンー6、ナイロンー66、他のポリアミド、ポリアラミド、ポリエーテルケトン、ポリオキシメチレン、ポリオキシエチレン、ポリウレタン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、およびポリフッ化ビニリデン。

【0047】下記の実施例において記載されているガラス転移点 T_g は、DSC(示差走査熱量法)により20℃/分の加熱速度にて測定して求めた。

【0048】実施例1

1. 5 dm³の反応器にエチレンを仕込み、85重量%濃度のノルボルネンのトルエン溶液600 cm³を加えた。エチレンを導入して数回加圧し(6バール)、溶液をエチレンで飽和させた。圧力を6.0バール(ゲージ圧)に設定し、メチルアルミノキサン(10.1重量%のメチルアルミノキサン、凝固点降下による分子量は1300 g/モル)5 cm³を反応器中に導入し、本混合物を70℃で15分攪拌した。メチルアルミノキサンのトルエン溶液5 cm³中に1.5 mgの二塩化イソプロピレン(1-インデニル)シクロペンタジエニルジルコニウムを溶解して得られた溶液を、15分の予備活性化後に加えた。(分子量を調節するためには、触媒の添加前に水素を加えればよい)。

【0049】本混合物を、攪拌しながら(750 rpm)70℃で1時間重合させ、このときエチレンをさらに計量導入することによって、エチレンの圧力を6.0バールに保持した。

【0050】反応溶液を容器に抜き取って速やかに5 dm³のアセトン中に導入し、本混合物を10分攪拌し、次いで沈殿物を濾別した。濾過ケーキを、10%濃度の塩酸とアセトンで交互に数回洗浄した。最後に中性になるまでケーキを洗浄し、アセトンと共に攪拌した。このように洗浄したポリマーを濾別し、0.2バールの圧力および80℃の温度にて15時間乾燥した。41 gの無色のポリマーが得られた。本ポリマーの粘度数は64 cm³/gであり、そしてガラス転移温度は197℃であることが測定により得られた。熱分析(DSC)によれば、20~220℃の範囲において溶融ピーク(melting peak)は認められなかった。

【0051】実施例2(実施例1に対する比較例)

1. 5 dm³の反応器にエチレンを仕込み、85重量%濃度のノルボルネンのトルエン溶液575 cm³を加えた。エチレンを導入して数回加圧し(6バール)、溶液

をエチレンで飽和させた。圧力を6.0バール(ゲージ圧)に設定し、メチルアルミノキサンのトルエン溶液(10.1重量%のメチルアルミノキサン、凝固点降下による分子量は1300 g/モル)5 cm³を反応器中に導入し、本混合物を70℃で15分攪拌した。メチルアルミノキサンのトルエン溶液5 cm³中に10.0 mgの二塩化racジメチルシリルビス(1-インデニル)ジルコニウムを溶解して得られた溶液を、15分の予備活性化後に加えた。(分子量を調節するためには、触媒の添加前に水素を加えればよい)。

【0052】本混合物を、攪拌しながら(750 rpm)70℃で1時間重合させ、このときエチレンをさらに計量導入することによって、エチレンの圧力を6.0バールに保持した。

【0053】反応溶液を容器に抜き取って速やかに5 dm³のアセトン中に導入し、本混合物を10分攪拌し、次いで沈殿物を濾別した。濾過ケーキを、10%濃度の塩酸とアセトンで交互に数回洗浄した。最後に中性になるまでケーキを洗浄し、アセトンと共に攪拌した。このように洗浄したポリマーを濾別し、0.2バールの圧力および80℃の温度にて15時間乾燥した。23 gの乳白ポリマーが得られた。本ポリマーの粘度数は123 cm³/gであり、そしてガラス転移温度は175℃であることが測定により得られた。熱分析(DSC)によれば127℃にて溶融ピークが得られ、これは0.540 J/gの融解熱に相当し、部分結晶質のエチレンポリマーによるものであると考えられる。

【0054】実施例3

攪拌機を取り付けた75 dm³の乾燥した重合反応器を、窒素で、次いでエチレンでフラッシングし、27.2 kgのノルボルネン溶融液を80℃にて仕込んだ。攪拌しながら、反応器を80℃の温度に保持し、20バール(ゲージ圧)のエチレンで加圧した。

【0055】メチルアルミノキサンのトルエン溶液(10.1重量%のメチルアルミノキサン、凝固点降下による分子量は1300 g/モル)500 cm³を反応器中に導入し、本混合物を80℃で15分攪拌し、このときエチレンをさらに計量導入することによって、エチレンの圧力を20バールに保持した。これと並行して、32 mgの二塩化イソプロピレン(1-インデニル)シクロペンタジエニルジルコニウムを、メチルアルミノキサンのトルエン溶液500 cm³中に溶解し、15分間静置することによって予備活性化させた。次いで、この錯体の溶液を反応器中に計量導入した。攪拌しながら(750 rpm)80℃にて1.1時間重合を行い、このときエチレンをさらに計量導入することによってエチレンの圧力を20バールに保持した。次いで、200 cm³のイソプロパノール(停止剤として)を仕込んでおいた攪拌容器中に、反応器内容物を速やかに抜き取った。本混合物を500 dm³のアセトン中に析出沈殿させ、10

分間攪拌し、次いで沈殿物を濾別した。

【0056】分離採取したポリマーを、2部の3N塩酸と1部のエタノールとの混合物と混合し、本混合物を2時間攪拌した。再度濾別した後、ポリマーを中性になるまで水で洗浄し、80℃の温度および0.2バールの圧力にて15時間乾燥した。

【0057】7.4kgの無色ポリマーが得られた。本ポリマーの粘度数は $66\text{ cm}^3/\text{g}$ であり、ガラス転移温度(T_g)は 155°C であった。熱分析によれば、20~250℃の範囲に溶融ピークは認められなかった。

【0058】実施例4

1. 5 dm^3 容量の反応器に、ノルボルネンのトルエン中85重量%濃度溶液 600 cm^3 とエチレンを仕込んだ。エチレンによる数回の加圧(1バール)によって、溶液をエチレンで飽和させた。圧力を1.0バール(ゲージ圧)に設定し、メチルアルミノキサン(10.1重量%のメチルアルミノキサン、凝固点降下による分子量は 1300 g/mol) 5 cm^3 を反応器中に導入し、本混合物を70℃で15分間攪拌した。メチルアルミノキサンのトルエン溶液 5 cm^3 中に1.0mgの二塩化イソプロピレン(1-インデニル)シクロペンタジエニルジルコニウムを加えて得られた溶液を、15分の予備活性化後に加えた。(分子量を調節するためには、触媒を加える前に水素を加えればよい)。

【0059】攪拌しながら(750rpm)本混合物を70℃で1時間重合させ、このときエチレンをさらに計量導入することによって、エチレンの圧力を1.0バールに保持した。

【0060】反応溶液を容器に抜き取って 5 dm^3 のアセトン中に速やかに滴下し、本混合物を10分間攪拌し、次いで生成した沈殿物を濾別した。この濾過ケーキを、10%濃度の塩酸とアセトンで交互に数回洗浄した。最後に中性になるまでケーキを洗浄し、アセトンと共に攪拌した。このように洗浄して得られたポリマーを濾別し、80℃の温度および0.2バールの圧力にて15時間乾燥した。

【0061】12gの無色ポリマーが得られた。本ポリマーの粘度数は $40\text{ cm}^3/\text{g}$ であり、ガラス転移温度は 239°C であった。熱分析(DSC)によれば、20~250℃において溶融ピークは認められなかった。

【0062】実施例5

1. 5 dm^3 容量の反応器に、ノルボルネンのトルエン中85重量%濃度溶液 600 cm^3 とエチレンを仕込んだ。エチレンによる数回の加圧(6バール)によって、溶液をエチレンで飽和させた。圧力を6.0バール(ゲージ圧)に設定し、メチルアルミノキサンのトルエン溶液(10.1重量%のメチルアルミノキサン、凝固点降下による分子量は 1300 g/mol) 5 cm^3 を反応器中に導入し、本混合物を70℃で15分間攪拌した。メチルアルミノキサンのトルエン溶液 5 cm^3 中に5.3

mgの二塩化イソプロピレン(1-インデニル)-3-メチルシクロペンタジエニルジルコニウム(ラセミ形とメソ形の1:1混合物)を加えて得られた溶液を、15分の予備活性化後に加えた。(分子量を調節するためには、触媒を加える前に水素を加えればよい)。

【0063】攪拌しながら(750rpm)本混合物を70℃で1時間重合させ、このときエチレンをさらに計量導入することによって、エチレンの圧力を6.0バールに保持した。

【0064】反応溶液を容器に抜き取って 5 dm^3 のアセトン中に速やかに滴下し、本混合物を10分間攪拌し、次いで生成した沈殿物を濾別した。この濾過ケーキを、10%濃度の塩酸とアセトンで交互に数回洗浄した。最後に中性になるまでケーキを洗浄し、アセトンと共に攪拌した。このように洗浄して得られたポリマーを濾別し、80℃の温度および0.2バールの圧力にて15時間乾燥した。

【0065】56gの無色ポリマーが得られた。本ポリマーの粘度数は $95\text{ cm}^3/\text{g}$ であり、ガラス転移温度は 168°C であった。熱分析(DSC)によれば、20~250℃において溶融ピークは認められなかった。

【0066】実施例6

1. 5 dm^3 容量の反応器に、ノルボルネンのトルエン中85重量%濃度溶液 600 cm^3 とエチレンとを仕込んだ。エチレンによる数回の加圧(6バール)によって、溶液をエチレンで飽和させた。圧力を6.0バール(ゲージ圧)に設定し、メチルアルミノキサンのトルエン溶液(10.1重量%のメチルアルミノキサン、凝固点降下による分子量は 1300 g/mol) 5 cm^3 を反応器中に導入し、次いで本混合物を70℃で15分間攪拌した。メチルアルミノキサンのトルエン溶液 5 cm^3 中に1.5mgの二塩化ジメチルシリル(1-インデニル)シクロペンタジエニルジルコニウムを加えて得られた溶液を、15分の予備活性化後に加えた。(分子量を調節するためには、触媒を加える前に水素を加えればよい)。

【0067】攪拌しながら(750rpm)本混合物を70℃で1時間重合させ、このときエチレンをさらに計量導入することによって、エチレンの圧力を6.0バールに保持した。

【0068】反応溶液を容器に抜き取って 5 dm^3 のアセトン中に速やかに滴下し、本混合物を10分間攪拌し、次いで生成した沈殿物を濾別した。この濾過ケーキを、10%濃度の塩酸とアセトンで交互に数回洗浄した。最後に中性になるまでケーキを洗浄し、アセトンと共に攪拌した。このように洗浄して得られたポリマーを濾別し、80℃の温度および0.2バールの圧力にて15時間乾燥した。

【0069】16gの無色ポリマーが得られた。本ポリマーの粘度数は $46\text{ cm}^3/\text{g}$ であり、ガラス転移温度

は215℃であった。熱分析(DSC)によれば、融解熱は測定されなかった。

【0070】実施例7(実施例1に対する比較例)

1. 5 dm³容量の反応器に、ノルボルネンのトルエン中85重量%濃度溶液600 cm³とエチレンを仕込んだ。エチレンによる数回の加圧(6バール)によって、溶液をエチレンで飽和させた。圧力を6.0バール(ゲージ圧)に設定し、メチルアルミノキサン(10.1重量%のメチルアルミノキサン、凝固点降下による分子量は1300 g/モル) 5 cm³を反応器中に導入し、本混合物を70℃で15分間攪拌した。メチルアルミノキサンのトルエン溶液5 cm³中に2.7 mgの二塩化ジフェニルメチレン(9-フルオレニル)シクロペンタジエニルジルコニウムを加えて得られた溶液を、15分の予備活性化後に加えた。

【0071】攪拌しながら(750 rpm)本混合物を70℃で1時間重合させ、このときエチレンをさらに計量導入することによって、エチレンの圧力を6.0バールに保持した。

【0072】反応溶液を容器に抜き取って5 dm³のアセトン中に速やかに滴下し、本混合物を10分間攪拌し、次いで生成した沈殿物を濾別した。

【0073】得られた固体を、10%濃度の塩酸とアセトンで交互に数回洗浄した。固体を中性になるまで洗浄し、再びアセトンと共に攪拌した。このように洗浄して得られたポリマーを濾別し、80℃の温度および0.2バールの圧力にて15時間乾燥した。

【0074】59 gの無色ポリマーが得られた。本ポリマーの粘度数は172 cm³/gであり、ガラス転移温度T_gは160℃であった(表1)。

【0075】実施例8

1. 5 dm³容量のオートクレーブ(エテンであらかじめ十分にフラッシングしておいたもの)に、ノルボルネンのトルエン中85重量%濃度溶液600 cm³を仕込んだ。エテンによる数回の加圧(6バール)によって、

溶液をエテンで飽和させた。このように調製した反応器に、メチルアルミノキサンのトルエン溶液(10.1重量%のメチルアルミノキサン、凝固点降下による分子量は1300 g/モル) 5 cm³を向流の形で計量導入し、本混合物を70℃で30分間攪拌した。メチルアルミノキサンのトルエン溶液5 cm³中に1.0 mgの二塩化イソプロピレン(4,5-ベンゾ-1-インデニル)シクロペンタジエニルジルコニウムを加えて得られた溶液を、15分の予備活性化後に加えた。(水素で分子量を調節する場合には、この段階でオートクレーブを水素で加圧することができる)。

【0076】攪拌しながら(750 rpm)本混合物を1時間重合させ、このときエテンをさらに計量導入することによって、エテンの圧力を6バール(6バールのゲージ圧)に保持した。反応時間の終了後、重合混合物を容器に抜き取って5 dm³のアセトン中に速やかに導入し、本混合物を10分間攪拌し、次いで生成した沈殿物を濾別した。濾過ケーキを、10%濃度の塩酸とアセトンで交互に3回ずつ洗浄した。最後に中性になるまで水で洗浄し、再びアセトンと共に攪拌した後に濾別した。このように精製して得られたポリマーを、80℃の温度および減圧(0.2バール)にて15時間乾燥した。

【0077】乾燥後、12 gの無色ポリマーが得られた。本ポリマーのガラス転移温度は180℃であり、粘度数は96 cm³/gであった

実施例9

4 mgの二塩化ジメチルシリル(4,5-ベンゾ-1-インデニル)シクロペンタジエニルジルコニウムを使用したこと以外は、実施例8に記載の手順を繰り返した。

【0078】乾燥後、4.8 gの無色ポリマーが得られた。本ポリマーのガラス転移温度は224℃であり、粘度数は56 cm³/gであった。

【0079】

【表1】

表1: 指示された温度と圧力における重合

実施例 番号	メタロセン (Mc)	温度 (°C)	圧力 (bar)	Mcの量 (mg)	収量 (g)	VN (cm ³ /g)	T _g (°C)	方法 (トルエン)
1	A	70	6	1.5	41	67	197	85%濃度溶液
2	B	70	6	10	19	129	169	85%濃度溶液
3	A	80	20	32	7400	66	155	バルク
4	A	70	1	1.0	12	40	239	85%濃度溶液
5	C	70	6	5.3	56	95	168	85%濃度溶液
6	D	70	6	8.5	16	46	215	85%濃度溶液
7	E	70	6	1.8	59	172	160	85%濃度溶液
8	F	70	6	1.0	12	96	180	85%濃度溶液
9	G	70	6	4.0	4.8	56	224	85%濃度溶液

Mc = メタロセン

A = 二塩化イソプロピレン- (1-インデニル) -シクロペンタジエニルジルコニウム

B = 二塩化ジメチルシリル-ビス- (1-インデニル) -ジルコニウム

C = 二塩化イソプロピレン- (1-インデニル) -3-メチルシクロペンタジエニルジルコニウム

D = 二塩化ジメチルシリル- (1-インデニル) -シクロペンタジエニルジルコニウム

E = 二塩化ジフェニルメチレン- (9-フルオレニル) -シクロペンタジエニルジルコニウム

F = 二塩化イソプロピレン- (4, 5-ベンゾ-1-インデニル) -シクロペンタジエニルジルコニウム

G = 二塩化ジメチルシリル- (4, 5-ベンゾ-1-インデニル) -シクロペンタジエニルジルコニウム

【表2】

表2: 実施例1, 2, 7, 8, および9からのシクロオレフィンコポリマーの機械的特性; 引張試験 (DIN 53457, インストロン 4302)

	実施例1 からのポリマー	実施例2 からのポリマー	実施例7 からのポリマー	実施例8 からのポリマー	実施例9 からのポリマー
引張強さ (MPa)	61.40	64.54	44.84	63.73	59.50
破断点伸び (%)	3.60	3.58	3.36	3.55	3.30

フロントページの続き

(72)発明者 フランク・キューバー
ドイツ連邦共和国デー—61440 オーバー
ウルゼル, プライビスコプフシュトラーセ
10

(72)発明者 フランク・オサン
ドイツ連邦共和国デー—65779 ケルクハ
イム／タウヌス, ハッテルスハイマー・シ
ュトラーセ 27-29

(72)発明者 トーマス・ヴェラー
ドイツ連邦共和国デー—55130 マインツ,
アム・ユングシュテュック 42

(72)発明者 ユルゲン・ロールマン
ドイツ連邦共和国デー—65779 ケルクハ
イム／タウヌス, ハインプファド 5



US005602219A

United States Patent [19]**Aulbach et al.**[11] **Patent Number:** **5,602,219**[45] **Date of Patent:** **Feb. 11, 1997**[54] **PROCESS FOR PREPARING CYCLOOLEFIN COPOLYMERS**5,087,677 2/1992 Brekner et al. .
5,278,264 1/1994 Spaleck et al. .[75] Inventors: **Michael Aulbach**, Hofheim;
Michael-Joachim Brekner, Frankfurt;
Frank Küber, Oberursel; **Frank Osan**,
Kelkheim; **Thomas Weller**, Mainz;
Jürgen Rohrmann, Kelkheim, all of
Germany[73] Assignee: **Hoechst Aktiengesellschaft**, Germany[21] Appl. No.: **446,414**[22] Filed: **May 22, 1995****Related U.S. Application Data**

[63] Continuation of Ser. No. 195,558, Feb. 14, 1994, abandoned.

[30] **Foreign Application Priority Data**

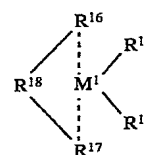
Feb. 12, 1993 [DE] Germany 43 04 307.0

[51] Int. Cl.⁶ **C08F 4/62**; C08F 232/08[52] U.S. Cl. **526/160**; 526/127; 526/132;
526/183; 526/185; 526/188; 526/190; 526/194;
526/281; 526/308; 526/348; 526/943[58] Field of Search 526/160, 943,
526/281, 127, 308[56] **References Cited****U.S. PATENT DOCUMENTS**

5,017,714 5/1991 Welborn, Jr. .

FOREIGN PATENT DOCUMENTS11465 9/1992 Australia .
11465/92 9/1992 Australia .
2055397 5/1992 Canada .
1317411 5/1993 Canada .
302424 2/1989 European Pat. Off. .
0407870 1/1991 European Pat. Off. .
0485893 5/1992 European Pat. Off. .
0503422 9/1992 European Pat. Off. .*Primary Examiner*—Fred Zitomer*Attorney, Agent, or Firm*—Connolly & Hutz[57] **ABSTRACT**

Transparent cycloolefin copolymers having a high tensile strength are obtained by polymerization of a polycyclic olefin, ethylene and, if desired, an acyclic olefin and/or a monocyclic olefin in the presence of a catalyst system which comprises a cocatalyst and an asymmetrical metallocene compound of the formula

in which R¹⁶ is cyclopentadienyl and R¹⁷ is indenyl.**14 Claims, No Drawings**